

ФОСФИН-КАТАЛИЗИРУЕМОЕ БИСГИДРОФОСФОРИЛИРОВАНИЕ АКТИВИРОВАННЫХ АЛКИНОВ

Фасхутдинов Р.И., Ильин А.В., Салин А.В., Галкин В.И.

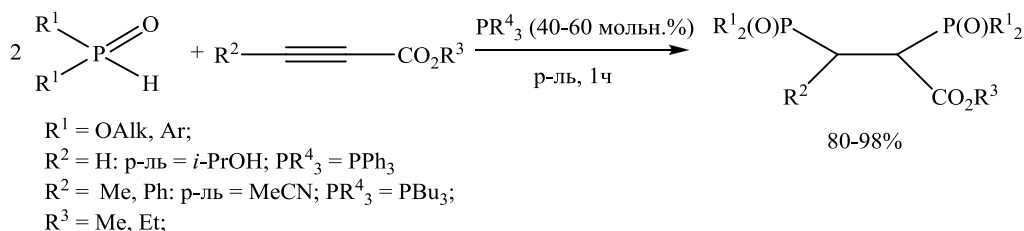
Казанский федеральный университет
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18

Геминальные бисфосфонаты широко применяются в фармакологии и медицине, например для лечения остеопороза и аналогичных заболеваний. В то же время, практически полезные свойства вицинальных бисфосфонатов и фосфинитов изучены не настолько хорошо, вероятнее всего это связано со сложностью их получения, и зачастую не высокими выходами продуктов. Именно разработка высокоэффективного метода синтеза таких соединений и являлась основной задачей данного исследования.

Ранее нашей исследовательской группой было показано, что трибутилфосфин является хорошим катализатором реакций гидрофосфорилирования активированных алкенов, а также катализирует реакцию α -присоединения гидрофосфорильных соединений к этиловому эфиру фенилпропиоловой кислоты.

Однако при проведении реакции дифенилфосфиноксида с этиловым эфиром фенилпропиоловой кислоты в условиях, оптимизированных для прочих гидрофосфорильных соединений, из реакционной смеси начинал выпадать осадок, спектральные характеристики которого соответствовали продукту вицинального бисприсоединения двух молекул фосфиноксида по тройной связи активированного алкина.

В продолжение исследований были изучены фосфин-катализируемые реакции гидрофосфорильных соединений с эфирами пропиоловой и тетроловой кислот. Оказалось, что замена объемного фенильного заместителя в β -положении алкина на метильную группу или же на атом водорода делает возможным вицинальное бисприсоединение не только дифенилфосфиноксида, но и диалкилфосфитов. При этом реакции не удавалось остановить на стадии моноприсоединения даже в условиях недостатка гидрофосфорильного соединения в реакционной смеси.



Реакции протекали в мягких условиях, продукты были получены с высокими выходами и охарактеризованы по данным спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения, структура кристаллических продуктов подтверждена данными рентгеноструктурного анализа.